

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-060632

(43)Date of publication of application : 02.03.1999

(51)Int.Cl. C08F 10/02
C08F 4/645
C08F210/16

(21)Application number : 09-227005 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1997 (72)Inventor : YAHIRO SHUJI

(54) ETHYLENE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain ethylene polymers excellent in the balance of moldability, stability and various mechanical properties.

SOLUTION: Ethylene polymers are ethylene homopolymers or copolymers of ethylene and a 3–20C α -olefin having (A) a melt index, under a load of 2.16 kg at 190° C, of 0.0001–1,000 g/10 min, (B) a density of 0.90 g/cm³–0.985 g/cm³, (C) a molecular weight distribution, measured by gel permeation chromatography, of 3–7, (D) a number of vinyl group, present at the molecular terminal of the polymer, of not more than 0.02 per 1,000 carbon atoms, (E) a number of vinylidene group, present at the molecular terminal of the polymer, of not more than 0.02 per 1,000 carbon atoms and (F) a zirconium content of not more than 10 ppb.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-60632

(43)公開日 平成11年(1999)3月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 10/02
4/645
210/16

識別記号

F I
C 0 8 F 10/02
4/645
210/16

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-227005
(22)出願日 平成9年(1997)8月11日

(71)出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72)発明者 八尋 修二
岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
業株式会社内
(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54)【発明の名称】 エチレン重合体

(57)【要約】

【解決手段】 エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3~20のα-オレフィンとの共重合体であって、
(A) 190°Cにおける2.16kg荷重でのメルトイ
ンデックスが0.0001から1000g/10分、
(B) 密度が0.90g/cm³から0.985g/cm³、
(C) グルパメーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布が3~7、
(D) 重合体の分子末端に存在するビニル基が0.02(ヶ/1000個の炭素)
以下、
(E) 重合体の分子末端に存在するビニリデン基が0.02(ヶ/1000個の炭素)以下、
(F) ジルコニウムが10ppb以下、であることを特徴とする
エチレン重合体。

【効果】 成形性、安定性及び種々の機械物性のバラン
スに優れているエチレン重合体を提供できた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3～20のα-オレフィンとの共重合体であって、(A) 190℃における2.16kg荷重でのメルトイントデックスが0.0001～1000g/10分、(B) 密度0.90g/cm³～0.985g/cm³、(C) ゲルパメーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布が3～7、(D) 重合体の分子末端に存在するビニル基が0.02(ケ/1000個の炭素)以下、(E) 重合体の分子末端に存在するビニリデン基が0.02(ケ/1000個の炭素)以下、(F) ジルコニウムが10ppb以下、であることを特徴とするエチレン重合体。

【請求項2】 重合体の分子末端に存在するビニル基が0.01(ケ/1000個の炭素)以下で、ビニリデン基が0.015(ケ/1000個の炭素)以下である請求項1記載のエチレン重合体。

【請求項3】 エチレン重合体中でα-オレフィンが連続に挿入されたダイアツド量(以下(XX)と称する。)、エチレンが連続に挿入されたダイアツド量(以下(EE)と称する。)、エチレンとα-オレフィンが連続に挿入されたダイアツド量(以下(EX)と称する)をD=4(XX)×(EE)/(EX)²で算出し、そのD値が1.5以下であることを特徴とする請求項1及び2記載のエチレン重合体。

【請求項4】 少なくとも(ア)担体物質、(イ)有機アルミニウム化合物、(ウ)活性水素を有するボレート化合物、および(エ)シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基とη結合したチタン化合物、から調整された担持触媒を用いて、スラリー状態でエチレン単独またはエチレンと炭素数3～20のα-オレフィンを共重合させて得られた請求項1、2、及び3記載のエチレン重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は機械物性に優れ、成形加工性及び成形加工時の熱安定性に優れたエチレン重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンは軽量で経済性に優れていることから押し出し成形、ブロー成形、射出成形などの溶融成形によって容易に成形されて広く利用されている。これら成形加工の現場においては、一度成形された成形体を必要部分と不要部分、例えば射出成形におけるリブ等にわけ、不要部分は再度粉碎し、未成形のポリオレフィンと混じて再利用されている。これらの工程においては、そのポリオレフィンの物性が熱処理後もほぼ一定に保たれるものが要求されている。

【0003】 また、近年ポリオレフィン等に用いられて

いる一部の酸化防止剤の有害性が指摘されており、とくに食品分野の成形体を成形加工する現場においては、酸化防止剤を低減しても充分な熱安定性を有するポリオレフィンが要求されている。さらにプラスチックスのリサイクルという社会情勢面からも上記特性を有するポリオレフィンが要求されている。これらポリオレフィンのうちでエチレン重合体、特にチーグラー重合触媒によって重合されたエチレン重合体が広く用いられている。しかしこのエチレン重合体は、溶融成形性には優れるものの、機械物性、熱安定性という面では満足できるものではない。さらにブロー成形においては、成形加工性の改良を目的として、クロム触媒で重合したエチレン重合体が広く用いられている。しかしこのエチレン重合体は、その重合中にオリゴメリゼーションが起こるためその結果エチレン重合体の分子末端に多くの2重結合が残るという問題がある。この分子末端の2重結合は、成形時の熱安定性を極度に低下させることが本発明者らにより見い出された。

【0004】 近年、メタロセン化合物とアルミノキサン等から調整された触媒を用いることにより、機械物性が改良されたエチレン重合体を製造する試みが特開昭58-19309、同60-35006、同60-35007、同61-130314、同61-221208、同62-121709、同62-121711号公報)に開示されている。しかしこれら製法で得られたエチレン重合体は、まだ分子末端の2重結合が多いため熱安定性という面では満足のいくものではないし、成形性という面では従来のポリエチレンにくらべ分子量分布が狭いため、成形加工性の問題がある。

【0005】 また、拘束幾何付加触媒(特開平3-163088号公報)により分子量分布を狭く保ち、かつその分子中に長鎖分岐を挿入し、成形加工性、および機械物性の両方を満足するエチレン重合体を製造する試みがなされている。しかしこの触媒を溶液重合法に用いた場合でも、分子末端の2重結合が多いために成形加工時の熱安定性に劣るとゆう問題が解決されていない。さらに特開平8-34819号公報には成形加工性に優れ、末端ビニル基およびビニリデン基の比を限定したエチレン重合体が熱安定性に優れていることが開示されているが、本発明者は特にこの末端基の量が重要であり、これら末端基の量比は特に重要ではないことを見い出している。しかも該公報記載のエチレン重合体は、ジルコニエン触媒を用いて調整されたものであり、この種の触媒はエチレン重合体の熱安定性を低下させることが本発明者により見い出された。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点をかんがみてなされたものであり、成形加工性、機械物性に優れかつ成形加工時の熱安定性にもすぐれたエチレン重合体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討した結果、機械物性、成形性、及び成形時の熱安定性に優れたエチレン重合体を見い出し本発明に到達した。本発明は下記(A)～(F)の各条件を満足することを特徴とするエチレン重合体に関する。すなわち、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素数3～20のα-オレフィンとの共重合体であって、(A) 190℃における2.16kg荷重でのメルトイインデックス(以下「MI」と称する。)が0.0001～1000g/10分、(B) 密度0.90g/cm³～0.985g/cm³、(C) ゲルパーメーションクロマトグラフィー(以下「GPC」と称する。)で測定した分子量分布(以下「Mw/Mn」と称する。)が3～7、(D) 重合体の分子末端に存在するビニル基が0.02(ケ/1000個の炭素)以下、(E) 重合体の分子末端に存在するビニリデン基が0.02(ケ/1000個の炭素)以下、(F) ジルコニウムが10ppb以下、であるエチレン重合体に関する。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のエチレン重合体は、エチレン単独重合体、またはエチレンと炭素数3～20、好ましくは4～20のα-オレフィンとのランダム共重合体である。炭素数3～20のα-オレフィンとしては、プロピレン、ブテンー1、ペンテーン-1、3-メチルブテンー1、ヘキセンー1、4-メチルペンテーン-1、オクテンー1、デセナー1、テトラデセナー1、ヘキサデセナー1、オクタデセナー1、エイコセンー1などが挙げられる。さらにビニルシクロヘキサンあるいはスチレンおよびその誘導体などのビニル化合物も使用できる。また必要に応じて1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエンなどの非共役ポリエンを少量含有する3元ランダム重合体であつてもよい。

【0009】本発明のエチレン重合体のMIは、0.0001～1000g/10分、好ましくは0.001～500g/10分の範囲である。MIが0.0001g/10分未満のエチレン重合体は、本発明で用いる特定の触媒では製造することができない。一方、MIが1000g/10分を越える場合には成形品の強度が低下する。なおMIはASTM D1238に準じ、190℃における2.16kg荷重で測定した。

【0010】本発明のエチレン重合体の密度は、0.90g/cm³～0.985g/cm³好ましくは密度0.91g/cm³～0.980g/cm³の範囲である。ここでの密度はMI測定時に得られるストランドを、100℃で1時間熟処理し、さらに室温で1時間放冷した後に、密度勾配管で測定したものである。密度が0.985g/cm³を越えるエチレン重合体は、本発明において用いら特定の触媒では製造不可能である。0.90g/cm³未満の場合、本発明のエチレン重合体の熱安定性が不良となる。つまり密度0.90g/cm³

m³ 未満のエチレン重合体においては、エチレン重合体中のα-オレフィンのダイアツドの割合が増加する。該ダイアツドにおいては主鎖構造はメチジメチレンーメチジメチレンの炭素が連結して構成されており、このメチジ基が連続または一つのメチレン基を介してエチレン重合体主鎖に挿入された場合、エチレン重合体の熱安定性が低下することも本発明者らは見いだした。すなわちエチレン重合体中でα-オレフィンが連続に挿入されたダイアツド量(以下「(XX)」と称する。)、エチレンが連続に挿入されたダイアツド量(以下「(EE)」と称する。)、エチレンとα-オレフィンが連続に挿入されたダイアツド量(以下「(EX)」と称する。)を核磁気共鳴分析法により求め、D=4(XX)/(EE)/(EX)²で算出したD値が1.5以下であることをが好ましい。この値が大きいほど(XX)の割合が多いことを示している。

【0011】また、本発明のエチレン重合体のMw/Mnは、GPCで測定したMw/Mnが3～7、好ましくは3.5～7である。Mw/Mnが3未満の場合はエチレン重合体の成形性が不十分であり、Mw/Mnが7を越える場合はエチレン重合体の機械物性が低下するという問題がある。尚GPCの測定に用いた測定装置はWaters社製150-C ALC/GPC、カラムとしてはShodex製AT-807Sと東ソ一製TSK-ge1GMH-H6を直列にして用い、溶媒にトリクロロベンゼンを用いて、140℃で測定した。本発明においては上記Mw/Mnを満足させるために、ある特定の触媒を用いて、スラリー状態でエチレン重合体を重合する製法を用いた。

【0012】次に本発明のエチレン重合体の分子末端に存在する2重結合、すなわちビニル基とビニリデン基の量はいずれも0.02(ケ/1000個の炭素)以下である。好ましくは0.015(ケ/1000個の炭素)以下、さらに好ましくは0.010(ケ/1000個の炭素)以下である。この末端2重結合の含有量が多いと加熱成形時の架橋や重合体主鎖の切断が起こりやすくなり、成形加工時のMIの変動ややけ等の問題を生じる。ビニル基とビニリデン基の定量はプレスフィルムを作成し、赤外吸収スペクトル(IR)を日本分光社製FT-IR-5300Aの装置を用いて測定する。ビニル基は910cm⁻¹、ビニリデン基は878cm⁻¹のピークの吸光度より次式から算出される。

【0013】

$$\text{ビニル基 (ケ/1000C)} = 0.98 \times \Delta A_{910} / t$$

$$\text{ビニリデン基 (ケ/1000C)} = 0.91 \times \Delta A_{878} / t$$

(式中、△Aは吸光度、tはフィルム厚さ(mm)である。)

さらに本発明のエチレン重合体は、ジルコニウムを含まないことが条件である。近年、エチレン重合体の機械物

性向上を目的にメタロセン触媒が開発されている。メタロセン触媒としては、ジルコノセン、チタノセンが用いられているが、ジルコノセンを用いて重合したエチレン重合体は、触媒残さのジルコニウムによりエチレン重合体の熱安定性に問題が生じることが本発明者により見いだされた。そこで本発明のエチレン重合体においてはそのジルコニウムの量が10ppb好ましくは1ppb以下であることが好ましい。しかしこの程度のジルコニウムを含むエチレン重合体をジルコノセン触媒で製造する事は困難である。そこで本発明においてはチタノセン触媒を用いて重合することにより、エチレン重合体中のジルコニウムの量をゼロとした。すなわちエチレン重合体が十分な熱安定性を有するには、限定された密度範囲で、その分子末端の2重結合が少なく且つ極力エチレン重合体中にジルコニウムを含まないことが必要である。

【0014】次に本発明のエチレン重合体の製法について述べる。本発明のエチレン重合体は(ア)担体物質、(イ)有機アルミニウム化合物、(ウ)活性水素を有するボレート化合物、および(エ)シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と η 結合したチタン化合物、から調整された担持触媒をもちいて、スラリー状態でエチレン単独またはエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンを共重合させて得られる。

【0015】担体物質(ア)としては、有機担体、無機担体のいずれであつてもよい。有機担体としては、好ましくは炭素数2~10の α -オレフィン重合体、例えば、(1)ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレーン-プロピレン共重合体、エチレーン-ブテン-1共重合体、エチレーン-ヘキセナー-1共重合体、プロピレーン-ブテン-1共重合体、プロピレーン-ジビニルベンゼン共重合体、(2)芳香族不飽和炭化水素重合体、例えば、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、および(3)極性基含有重合体、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート等があげられる。無機担体としては、(4)無機酸化物、例えば、SiO₂、Al₂O₃、MgO、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO、SiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-MgO、SiO₂-V₂O₅等、(5)無機の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、例えば、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂等、(6)無機水酸化物、例えば、Mg(OH)₂、Al(OH)₃、Ca(OH)₂等が例示される。最も好ましい担体物質はシリカである。担体の粒子径は任意であるが一般的には1~3000μm、好ましくは5~2000μm、さらに好ましくは10~1000μmの範囲である。

【0016】上記担体物質は有機アルミニウム化合物(イ)で処理される。好ましい有機アルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシリアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニュウトリメチルシリキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、エチルアルミキサン、イソブチルアルミキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどのアルモキサンなどが挙げられる。これらのうちでトリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましい。最も好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0017】さらに本発明のエチレン重合体の製法において用いる担持触媒においては、下記一般式で表せる活性水素を有するボレート化合物を用いる。このボレート化合物は、シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と η 結合したチタン化合物(エ)と反応して、(エ)をカチオンに変換する活性化剤であり、かつこのボレート化合物中の活性水素を有するグループ(T-H)は、担体物質にこれらボレート化合物を担持する際に、担体と化学結合または物理結合する。

【0018】[B⁻Q_n(G_q(T-H)_r)_z]A⁺ここで、Bはホウ素を表す。Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数1~20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、1,3-ブロピレン、1,4-ブタジエン、pフェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカルGはr+1の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合rは(T-H)基と結合する。

【0019】上記一般式中のTはO、S、NR、またはPRを表し、Rはヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表す。qは1以上の整数で好ましくは1である。T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NRH、または-PRHが挙げられ、ここでRは炭素数1~18好ましくは炭素数1~10のヒドロカルバニルラジカルまたは水素である。好ましいRグループはアルキル、シクロアルキル、アリル、アリルアルキルまたは炭素数1~18を有する

アルキルアリルである。 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NRH$ または $-PRH$ は、例えば、 $-C(O)-OH$ 、 $-C(S)-SH-C(O)-NRH$ 、及び $C(O)-PRH$ でもかまわない。最も好ましい活性水素を有する基は $-OH$ 基である。Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカルなどである。ここで $n+z$ は4である。

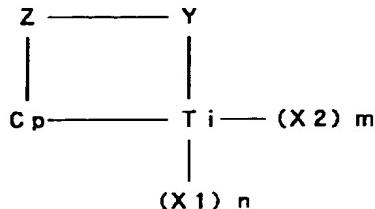
【0020】上記一般式の $[B^- Q_n (G_q (T-H) r) z]$ として、例えば、トリフェニル（ヒドロキシフェニル）ボレート、ジフェニルージ（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリフェニル（2, 4-ジヒドロキシフェニル）ボレートトリ（p-トリル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（2, 4-ジメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（3, 5-ジメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（3, 5-ジエトトリフルオロメチルフェニル）（ヒドロキシフェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（2-ヒドロキシエチル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（4-ヒドロキシブチル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（4-ヒドロキシシクロヘキシル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（4-（4-ヒドロキシフェニル）フェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）（4-ヒドロキシフェニル）ボレートである。さらに上記ボレート化合物の一 $-OH$ 基を $-NHR$ （ここで、Rはメチル、エチル、t-ブチル）で置換したものも好ましくはトリス（ペンタフルオロフェニル）（4-ヒドロキシフェニル）ボレートである。

【0021】ボレート化合物の対カチオンとしては、カルボニウムカチオン、トロピルリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。またそれ自信が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジブロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N, N-ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、2, 4, 6-ペンタメチルアンモニウム、N, N-ジメチルベンジルアンモニウム、ジ-（i-ブロピル）アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリホスホニウム、トリジメチルフェニルホスホニウム、トリ（メチルフェニル）ホスホニウム、トリフェ

ニルホスホニウムイオン、トリフェニルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン、ピリニウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジュウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオンなどが挙げられる。なかでも特にアンモニウムイオンが好ましい。本発明では下記一般式で表せるシクロ pentatitanoceneまたは置換シクロ pentatitanocene基と η 結合したチタン化合物（エ）を用いる。

【0022】

【化1】



ここで、 Ti は+2、+3、+4の酸化状態であるチタン原子、 C_p はチタンに η 結合するシクロ pentatitanoceneまたは置換シクロ pentatitanocene基であり、 X_1 はアニオン性リガンドであり、 X_2 は中性共役ジエン化合物である。 $n+m$ は1または2であり、Yは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ または $-PR-$ であり、Zは $S_i R_2$ 、 $C R_2$ 、 $S_i R_2 - S_i R_2$ 、 $CR_2 CR_2$ 、 $CR=C R$ 、 $CR_2 S_i R_2$ 、 GeR_2 、 BR_2 であり、Rはそれぞれの場合水素、ハイドロカルビル、シリル、ゲルミニュム、シアノ、ハロ、またはこれらの組み合わせもの及び20個までの非水素原子をもつそれらの組み合わせから選ばれる。

【0023】置換シクロ pentatitanocene基としては、1種またはそれ以上の炭素数1～20のハイドロカルビル、炭素数1～20のハロハイドロカルビル、ハロゲンまたは炭素数1～20のハイドロカルビル置換第14族メタロイド基で置換されたシクロ pentatitanocene、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニルもしくはオクタフルオレニルが挙げられ、好ましくは炭素数1～6のアルキル基で置換されたシクロ pentatitanocene基である。

【0024】 X_1 、 X_2 としては、たとえば上記一般式において n が2、 m が0で、チタンの酸化数が+4であれば X_1 はメチル、ベンジルから選ばれ、 n が1、 m が0でチタンの酸化数は+3であれば X_1 は2-（N, N-ジメチル）アミノベンジル、さらにチタンの酸化数が+4であれば X_1 は2-ブテン-1, 4-ジイル、さらに n が0で、 m が1でチタンの酸化数が+2であれば X_2 は1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、または1, 3-ペンタジエンである。

【0025】本発明の触媒は成分（ア）に成分（イ）、成分（ウ）及び成分（エ）を担持させることにより得られるが、成分（イ）～成分（エ）を担持させる方法は任意であるが一般的には成分（イ）、成分（ウ）及び成分

(エ) をそれぞれが溶解可能な不活性溶媒中に溶解させ、成分(ア)と混合した後、溶媒を留去する方法、また成分(イ)、成分(ウ)及び成分(エ)を不活性溶媒に溶解後、固体が析出しない範囲でないで、これを濃縮して、次の濃縮液の全量を粒子内に保持できる量の成分(ア)を加える方法、成分(ア)に成分(イ)および成分(ウ)をまず担持させ、ついで成分(エ)を担持させる方法、成分(ア)に成分(イ)及び成分(エ)および成分(ウ)を逐次に担持させる方法、成分(ア)、成分(イ)、成分(ウ)および成分(エ)を共粉碎により、担持させる方法等が例示される。

【0026】本発明の成分(ウ)および成分(エ)は一般的には固体であり、また成分(イ)は自然発火性を有するため、これらの成分は、担持の際、不活性溶媒に希釈して使用する場合がある。この目的に使用する不活性溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；及びエチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロルメタン等のハロゲン化炭化水素或いはこれらの混合物等を挙げることができる。かかる不活性炭化水素溶媒は、乾燥剤、吸着剤などを用いて、水、酸素、硫黄分等の不純物を除去して用いることが望ましい。

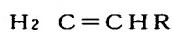
【0027】成分(ア)1グラムに対し、(イ)はA1原子換算で 1×10^{-5} ～ 1×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-4} モル～ 5×10^{-2} モル、(ウ)は 1×10^{-7} モル～ 1×10^{-3} モル、好ましくは 5×10^{-7} モル～ 5×10^{-4} モル、(エ)は 1×10^{-7} モル～ 1×10^{-3} モル、好ましくは 5×10^{-7} モル～ 5×10^{-4} モルの範囲で用いられる。各使用量、及び担持方法は活性、経済性、パウダー特性、および反応器のスケール等により決定される。得られた担持触媒は、担体に担持されていない有機アルミニウム化合物、ボレート化合物、チタン化合物を除去することを目的に、不活性炭化水素溶媒を用いてデカンテーション或いは濾過等の方法により洗浄することもできる。

【0028】上記一連の溶解、接触、洗浄等の操作は、その単位操作毎に選択される-30℃以上150℃以下の範囲の温度で行なうことが推奨される。そのような温度のより好ましい範囲は、0℃以上100℃以下である。本発明で、固体触媒を得る一連の操作は、乾燥した不活性雰囲気下で行なうことが好ましい。本発明の固体触媒は、不活性炭化水素溶媒中に分散したスラリー状態で保存することも、或いは乾燥して固体状態で保存することもできる。

【0029】エチレン重合体の重合を行う場合、一般的には重合圧力は1～100気圧、好ましくは3～30気圧が好適であり、重合温度は20～115℃、好ましく

は50℃～105℃の範囲が好適である。ただし、温度の上限は、生成するエチレン系重合体が実質的にスラリー状態を維持し得る温度であり、この値を越える場合は、エチレン重合体の分子末端2重結合が増大するという問題がある。そのような上限温度は、生成するエチレン系共重合体の密度及び使用する溶媒に依存して変化し得る。

【0030】スラリー法に用いる溶媒としては、本発明で先に記載した不活性炭化水素溶媒が好適であり、特に、イソブタン、イソペンタン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン等が好適である。本発明で用いることができるコモノマーは、次の一般式で表されるα-オレフィンである。



(式中、Rは炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、アルキル基は直鎖状、分岐状または環状である。)

【0031】このようなコモノマーは、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン、及びスチレンよりなる群から選ばれ、炭素数3～20の環状オレフィン、例えば、シクロペンタン、シクロヘプタン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及び2-メチル-1,4-,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンよりなる群から選ばれ、炭素数4～20の直鎖状、分岐状または環状ジエンが、例えば、1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、及びシクロヘキサジエンよりなる群から選ばれる。本発明に於いては、特にプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が好適である。

【0032】また、本発明による触媒はそれのみでエチレン、またはエチレンとα-オレフィンの重合が可能であるが、溶媒や反応系の被毒の防止のため、付加成分として有機アルミニウム化合物を共存させて使用することも可能である。好ましい有機アルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど

のアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニュウトリメチルシリキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、エチルアルミキサン、イソブチルアルミキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどのアルモキサンなどが挙げられる。これらのうちでトリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましい。最も好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0033】本発明のエチレン重合体はそれ単独、または混合しても用いてもよい。特に高いMIのエチレン重合体と低いMIのポリマーを混合したバイモーダル組成物として用いてもよい。他のポリマー及びフィラー、タルク等の無機材料とのブレンド、アロイ、さらには一般に公知の変性技術を用いて変性してもよい。また酸化防止剤、耐光剤、離型剤等の添加剤を加えてもよい。本発明のエチレン重合体は、射出成形、ブロー成形、パイプ、フィルム、圧縮成形等の公知の成形法により成形される。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例などにより更に詳しく説明するが、本発明はこれによら限定されるものはない。本発明における各種物性は以下に述べる方法により測定した。

① MIは、ASTM D-1238に従い、190°C、荷重2.16Kgで測定した値である。

② 成形加工性の尺度(MIR)は、温度190°C、荷重21.6Kgにて測定したMIの値を、190°C、荷重2.16Kgで測定したMIで割った値である。この値がおおきいほど成形加工性に優れる。

【0035】③ Mw/Mn：測定に用いた測定装置は、Waters社製150-C ALC/GPC、カラムとしてはShodex社製AT-807Sと東ソー社製TSK-gel GMH-H6を直列にして用い、溶媒に10ppmのイルガノクス1010を含むトリクロロベンゼンをもちいて、140°Cで測定した。尚、標準物質として市販の单分散のポリスチレンを用い、検量線を作成した。

④ 末端2重結合：エチレン重合体パウダーを180°Cでプレスしフィルムを作成した。このフィルムの赤外吸収スペクトル(IR)を日本分光社製FT-IR-5300Aの装置をもちいて測定した。ビニル基は910cm⁻¹、ビニリデン基は878cm⁻¹のピークの吸光度より次式から算出される。

【0036】

ビニル基(ケ/1000C)=0.98×△A₉₁₀/t
ビニリデン基(ケ/1000C)=0.91×△A₈₇₈/t
ここで、△Aは吸光度、tはフィルム厚さ(mm)である。

る。

⑤ D値：¹³C-NMRは日本電子JNM400型を用い、オルトジクロロベンゼン/重水素化ベンゼン(10/3)にエチレン重合体13重量%溶解し、温度120°C、パルス45度(インターバル1.689秒)、積算20000回測定した。

【0037】C_{αα} 40.15ppm、C_{αγ} 34.48ppm、C_{αδ} 34.32ppm、C_{βδ} 37.24ppm、C_{δδ} 39.61ppm、C_{γδ} 30.47ppmに帰属されるピークの積分値を求め、

$$(XX) = (C_{\alpha\alpha})$$

$$(XE) = (C_{\alpha\gamma}) + (C_{\alpha\delta})$$

$$(EE) = 1/2 [(C_{\beta\delta}) + (C_{\delta\delta})] + 1/4 (C_{\gamma\delta})$$

により各ダイアツド量を求め、D=4(XX)(EE)/(EX)²で算出した値である。この値が大きいほど、コモノマーが連続に挿入された割合が多いことを示す。

【0038】⑥ 機械物性：エチレン重合体にイルガノクス1010; 500ppmを添加し、190°Cで単軸押し出し機で造粒した。得られたペレットをプレス成形機で200°C、100kg/cm²で3分間溶融させ、その後10°C/分で冷却し、得られた成形品をASTM-D256に準じて-25°Cのアイソソフト衝撃強度を求めた。

⑦ 熱安定性：エチレン重合体にイルガノクス1010を10ppmを添加し、190°Cで単軸押し出し機で造粒した。得られたペレットをさらに300°Cで10回繰り返し造粒し、その後のMI(以下「MI₁₀」と称する。)を評価し、MIの変化の程度で熱安定性を評価した。

【0039】(実施例1) 6.2g(8.8mmol)のトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートを41のトルエンに加え、90°C、30分間攪拌した。次にこの溶液に1mol/1のトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液40mlを加え90°Cで1分間攪拌した。一方、シリカP-10(日本、富士シリシア社製)を500°Cで3時間窒素気流で処理し、その処理後のシリカを1.71のトルエン中に入れ攪拌した。このシリカスラリー溶液に上記のトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートとトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液を加え3時間、90°Cで攪拌した。次に1mol/1のトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液206mlを加え、さらに90°Cで1時間攪拌した。

【0040】その後上澄み液を90°Cのトルエンを用いてデカンテーションを5回行い過剰のトリヘキシルアルミニウムを除いた。0.218mol/1の濃い紫色の

チタニウム ($N-1, 1-\text{ジメチルエチル}$) ジメチル ($1-(1, 2, 3, 4, 5, -\text{eta})-2, 3, 4, 5-\text{テトラメチル}-2, 4-\text{シクロヘンタジエン}-1-\text{イル}$) シラナミナート) ($(2-N)-(\eta^4-1, 3-\text{ペントジエン})$) の ISOPAR™ E (米国、 Exxon 化学社製) 溶液 20 ml を上記混合物に加え 3 時間攪拌し緑色の担持触媒を得た。得られた担持触媒の一部を脱水脱酸素したヘキサン 0.8 l と共に、内部を真空脱気し窒素置换した 1.5 l の反応器に入れた。容器内温度を 75°C としてエチレンと 1-ブテン、水素の混合ガス (ガス組成はエチレン 700 g、1-ブテン 20 g、水素 0.3 l) で全圧が 8 kg/cm² とした。上記組成の混合ガスを補給することで、全圧 8 kg/cm² を保ち 2 時間重合を行い、第一表のエチレン重合体を得た。得られたエチレン重合体は優れた機械物性、成形性、熱安定性を有するものであった。

【0041】(実施例 2～5) 混合ガス中の 1-ブテン、及び水素の量を変えたこと以外は、実施例 1 と同様に操作し、表 1 記載のエチレン重合体を得た。尚、実施例 3、4、5 は 1-ブテンを入れずに重合した。得られたエチレン重合体は優れた機械物性、成形性、熱安定性を有していた。

(実施例 6) 実施例 4 のエチレン重合体 50 重量部、実施例 5 のエチレン重合体 50 重量部を、200°C の 2 軸押し出し機を用いて混合した。このエチレン重合体組成物のアイソツト衝撃強度は 30 kgf/cm/cm であった。

【0042】(比較例 1) (クロム触媒によるエチレン重合体)

三酸化クロム 0.4 g を蒸留水 80 g に溶解して、この溶液中にシリカ (富士デブイソン社 Grand e 952) 20 g を浸漬し、室温にて 1 時間攪拌した。このスラリーを加熱して水を除き、120°C にて 10 時間減圧乾燥した。この固体を乾燥空気 600°C で 5 時間乾燥した。得られた固体 20 mg を脱水脱酸素した、ヘキサン 0.8 l とともに、内部を真空脱気し、窒素置换した 1.5 l の反応器に入れた。反応器の内温度を 85°C に保ち、エチレンを 10 kg/cm² 加え、水素で全圧 13 kg/cm² とした。エチレンを補給することで、全圧 13 kg/cm² を保ち 2 時間重合をこない 180 g のエチレン重合体を得た。表 1 記載の得られたエチレン重合体は成形性には優れているが、分子量分布が広いため機械物性が不良である。またこの重合体の熱安定性は不良であるが比較例 2 より、この原因は末端 2 重結合が多いためであることがわかる。

【0043】(比較例 2) 実施例 3 のエチレン重合体 180 g に、比較例 1 で得られた固体触媒 20 mg を 2 軸押し出し機で添加、混合した。得られたエチレン重合体

の物性を表 1 に示す。比較例 1 で用いた固体触媒は、エチレン重合体の熱安定性には、影響しておらず、比較例 1 のエチレン重合体の熱安定性不良の原因は末端 2 重結合が多いためであることがわかる。

(比較例 3～6) (チーグラ触媒によるエチレン重合体)

既に周知の塩化マグネシウム 6 水和物、2-エチルヘキサノール、塩化マグネシウムから調整されたチーグラ触媒を用いて、比較例 3、4、5、6 のエチレン重合体を重合した。得られたエチレン重合体はいずれも分子量分布が広く、機械物性が不良である。さらに末端 2 重結合も多いため熱安定性も不良である。

【0044】(比較例 7) 比較例 6 のエチレン重合体 50 重量部、実施例 5 のエチレン重合体 50 重量部を、200°C の 2 軸押し出し機を用いて混合した。このエチレン重合体組成物のアイソツト衝撃強度は 12 kgf/cm/cm であった。このような高い MI においても、本発明の実施例 4 のエチレン重合体は、従来のチーグラ触媒によるエチレン重合体に比べ優れた機械物性を有することがわかる。

【0045】(比較例 8) (ジルコノセン触媒によるエチレン重合体)

充分に窒素乾燥された 200 ml のフラスコにシリカ (富士デブイソン社 Grand e 952) 4 g、トルエン 40 ml を入れ、-40°C まで冷却した。メチルアルモキサンのトルエン溶液 (東ソーアクゾ社製 MMAO-3) 30 ml を加え一時間反応させ、その後 0°C で一時間、さらに 80°C で 3 時間反応を行い、反応終了後 20°C まで冷却し、メチルアルモキサンを担持したシリカの担体を得た。次にビス ($n-\text{ブチルシクロヘンタジエニル}$) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 2.5 ml / 1 をジルコニウム換算で 1 μmol、およびトリイソブチルアルミニウム (1.0 mol / 1) 0.12 mmol を加え、触媒を合成した。得られた懸濁溶液を脱水脱酸素した、ヘキサン 0.8 l とともに、内部を真空脱気し、窒素置换した 1.5 l の反応器に入れた。容器内温度を 75°C としてエチレンと 1-ブテン、水素の混合ガスの量を調整し、(ガス組成はエチレン 700 g、1-ブテン 20 g、水素 0.3 l) で全圧が 8 kg/cm² とした。混合ガスを補給することで、全圧 8 kg/cm² を保ち 2 時間重合を行い、第一表のエチレン重合体を得た。得られたエチレン重合体は優れた機械物性は有していないものの、成形性、熱安定性は不良であつた。特にエチレン重合体が激しく黄変した。この熱安定性不良の原因は主にジルコニウム残さによるものである。

【0046】

【表 1】

表 1

	M1	M1/R	M1 _o	密度 g/cm ³	Mw /Mn	ビニル /1000C	ビニリデン /1000C	Izod kgfcm/cm	D値
実施例1	1.1	23	1.0	0.9105	3.5	0.005	0.017	N.B.	1.1
2	1	27	0.98	0.9459	4.5	0.004	0.014	15	0.2
3*	1	31	0.99	0.9618	5.5	0.003	0.008	20	0
4*	600	未測定	570	0.9812	3.2	0.004	0.007	未測定	0
5*	0.005	33	0.0045	0.9476	6.8	0.006	0.006	N.B.	0
比較例1†	1.5	67	0.2	0.9610	8.8	0.1	0.067	5	0
2†	1.1	31	0.98	0.9618	5.5	0.003	0.008	20	0
3†	1.2	35	0.6	0.9634	9	0.0967	0.022	10	0
4	1.4	27	0.5	0.9145	4.5	0.1	0.067	N.B.	1.67
5†	0.005	55	0.0030	0.9512	6.0	0.10	0.010	N.B.	0
6†	600	未測定	200	0.9832	11	0.10	0.062	未測定	0
8†	1.3	15	0.3	0.9587	2.5	0.015	0.019	25	0

*はエチレン単独重合体を表し、N. B. は破壊せずを表す。

【0047】

【発明の効果】本発明のエチレン重合体は、機械物性に優れ、かつ成形性及び成形時の熱安定性に優れており、

フィルム、ブロー、パイプ等への適用が出来る。特に酸化防止剤等が問題になる食品分野においても本発明のエチレン重合体は適用できる。